

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075446

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/38

(21)Application number : 2001-213286

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.2001

(72)Inventor : JUNG YONGJU
CHOI YUNSUK
CHOI SOOSEOK
LEE JEAWOAN
HWANG DUCKCHUL
KIM JOOSOAK

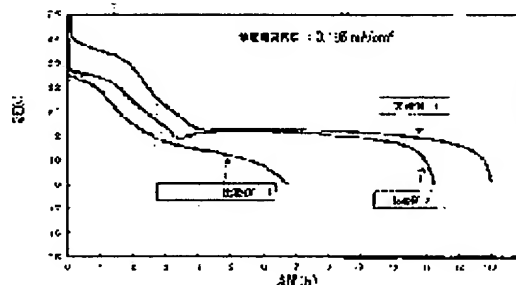
(30)Priority

Priority number : 2000 200044900
2000 200044901Priority date : 02.08.2000
02.08.2000Priority country : KR
KR

(54) LITHIUM-SULFUR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-sulfur cell with large capacity and high performance.

SOLUTION: A positive pole plate is manufactured by mixing 60 wt.% of sulfur, 20 wt.% of carbon black, 20 wt.% of polyvinylpyrrolidone, and dissolving them in dimethylformamide solvent, and coating the above on an Al current collector on which, carbon is coated, and drying the above in vacuum at 60° C. The lithium-sulfur cell is manufactured by ordinary method, using a lithium electrode as a negative pole, and using dimethoxyethane/sulfolane/1,3-dioxolane (with volume ratio of 3:1:1) dissolving 1M of LiSO₃CF₃, as a mixed electrolyte liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75446

(P2002-75446A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

4/38

4/38

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-213286(P2001-213286)

(71) 出願人 590002817

(22) 出願日 平成13年7月13日(2001.7.13)

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞

575番地

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 4 4 9 0 0

(72) 発明者 ジョン ヨンジュ

(32) 優先日 平成12年8月2日(2000.8.2)

大韓民国大田市儒城区松江洞(番地なし)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

松江マウルアパート202棟602号

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 4 4 9 0 1

(72) 発明者 崔 允碩

(32) 優先日 平成12年8月2日(2000.8.2)

大韓民国忠青南道天安市雙龍洞(番地なし)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

日星アパート507棟401号

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明 (外1名)

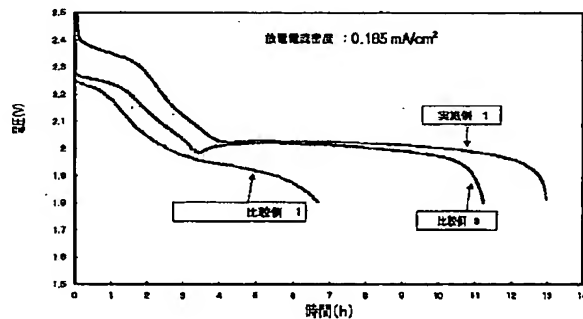
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、優れた高率特性を示すリチウム-硫黄電池を提供すること。

【解決手段】 元素硫黄60wt%、カーボンブラック20wt%、ポリビニルピロリドン20wt%をジメチルホルムアミド溶媒で混合し、炭素コーティングされたAl電流集電体にコーティングし、60℃で真空乾燥して正極板を製造する。負極としてリチウム電極、混合電解液として1MのLiSO₃CF₃が溶解したジメトキシエタン(dimethoxyethane)/スルホラン(sulfolane)/1,3-ジオキソラン(1,3-dioxolane)(3:1:1体積比)を用いて通常の方法でリチウム-硫黄電池を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはディインターカレーションすることができる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極；元素硫黄、有機硫黄化合物のうちの少なくとも一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電氣的に導電性物質を含む正極；電解質塩と混合有機溶媒とを含む電解液；を含むリチウム-硫黄電池であって、前記電解液の混合有機溶媒は、元素硫黄を溶解することができる弱い極性の溶媒群、リチウムポリサルファイドを溶解することができる強い極性の溶媒群及びリチウム表面に優れた保護膜を形成するリチウム保護溶媒群からなる群より選択される二つ以上の群の溶媒を含み、前記溶媒は一つの群より選択される一つ以上の溶媒を含むものであることを特徴とするリチウム-硫黄電池。

【請求項2】 前記弱い極性の溶媒は、アリル化合物、サイクリックエーテル、非サイクリックエーテル及び非サイクリックカーボネートからなる群より選択され、硫黄元素を溶解することができる誘電定数が15より小さい溶媒であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項3】 前記強い極性の溶媒は、サイクリックカーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、サルフェート化合物及びサルファイド化合物からなる群より選択され、リチウムポリサルファイドを溶解することができる誘電定数が15より大きい溶媒であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項4】 前記リチウム保護溶媒は、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物及びN、O及びSが含まれたヘテロサイクリック化合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項5】 前記弱い極性の溶媒は、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグライム及びテトラグライムからなる群より選択される一つ以上の溶媒であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項6】 前記強い極性の溶媒は、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト及びエチレングリコールサルファイトからなる群より選択される一つ以上の溶媒であることを特

徴とする請求項1または3に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項7】 前記リチウム保護溶媒は、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、ジオキソラン、3,5-ジメチルイソキサゾル、2,5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1,4-オキサン及び4-メチルジオキソランからなる群より選択される一つ以上の溶媒であることを特徴とする請求項1または4に記載のリチウム-硫黄電池。

10 【請求項8】 前記正極は、遷移金属、IIIA族金属、IVA族金属、これらの硫黄化合物及びこれらの合金のうちの一つ以上の添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項9】 前記遷移金属は、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au及びHgからなる群より選択されることを特徴とする請求項8に記載のリチウム-硫黄電池。

20 【請求項10】 前記IIIA族金属は、Al, Ga, In及びTlからなる群より選択され、前記IVA族金属は、Si, Ge, Sn及びPbからなる群より選択されることを特徴とする請求項8に記載のリチウム-硫黄電池。

【請求項11】 前記電解質塩は、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフレート、リチウムパークロレート、LiPF₆、LiBF₄、テトラアルキルアンモニウム塩及びこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム-硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム-硫黄電池に係り、特に高容量と優れた高率特性を示すリチウム-硫黄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム-硫黄電池は、硫黄-硫黄結合(Sulfur, Sulfur bond)を有する硫黄系列化合物を正極活物質として使用し、リチウムのようなアルカリ金属またはリチウムイオンなどのような金属イオンの挿入及び脱挿入が起こる炭素系物質を負極活物質として使用する二次電池である。即ち、還元反応時(放電時)にはS-S結合が切れながらSの酸化数が減少し、酸化反応時(充電時)にはSの酸化数が増加しながらS-S結合が再び形成される、酸化還元反応を用いて電氣的エネルギーを保存及び生成する。また、リチウム-硫黄電池においては、電解液として、ポリサルファイドを溶解することができる物質を用いる。

【0003】このようなリチウム-硫黄電池の一例として、米国特許第5,523,179号(PolyPlu

s Battery社), 第5, 532, 077号(PolyPlus Battery社), 第5, 789, 108号(PolyPlus Battery社), 第5, 814, 420号(PolyPlus Battery社)などが挙げられる。ここでは、リチウム-硫黄電池用液体電解液の有機溶媒として、スルホラン化合物、ジメチルスルホン化合物、ジアルキルカーボネート化合物、テトラヒドロフラン化合物、プロピレンカーボネート化合物、エチレンカーボネート化合物、ジメチルカーボネート化合物、ブチロラクトン化合物、メチルピロリドン化合物、テトラメチルウレア化合物、グライム化合物、エーテル化合物、クラウンエーテル化合物、ジメトキシエタン化合物、ジオキソラン化合物などとこれらの混合物とから構成された群より選択されたものを用いると記述されている。特に、米国特許第5, 814, 420号(PolyPlus Battery社)に記述された正極の液体状態イオン伝導体は、スルホラン、ジメチルスルホン、ジアルキルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルピロリドン、テトラメチルウレア、グライム、エーテル、クラウンエーテル、ジメトキシエタン、ジオキソランのうちの少なくとも一つを含む。

【0004】また、米国特許第6, 030, 720号(PolyPlus Battery社)には、リチウム-硫黄電池用電解液として R_1 (CH_2CH_2O)、 R_2 (n は2から10であり、 R_1 及び R_2 はアルキル基、アルコキシ基、置換されたアルキル基、置換されたアルコキシ基である)のような化学式を有する主溶媒を含む電解液溶媒が記述されている。この電解液溶媒は、クラウンエーテル、クリップタンド、ドナー溶媒(donor solvent)またはこれらの混合物を共溶媒(cosolvent)として含む。このドナー溶媒は、ドナー数(donor number)が15以上であり、ヘキサメチルフォスフォリックトリアミド(hexamethyl phosphoric triamide)、ビリジン、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチルウレア、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、テトラエチルスルホン酸アミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンまたはペンタメチルジエチレントリアミンのうちの少なくとも一つを体積比で10%以上含む。この特許には、さらに、リチウム-硫黄電池の正極から溶解した放電生成物と溶媒とから構成されるカソライト(catholyte)と定義される液体電解液が記述されている。

【0005】また、国際特許公開第WO99/33131号(Moltech社)には、液体電解質として、メチルアセトアミド、アセトニトリル、カーボネート、ス

ルホラン、スルホン、置換されたピロリドン、ジオキソラン、グライム、シロキサン等から構成された群より選択された一つ以上の有機溶媒の使用が記述されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前述の特許には、リチウム-硫黄電池が、電解液として用いられる有機溶媒の組成によって電池の特性を大きく変化させるにもかかわらず、高容量と優れた高率特性を示すリチウム-硫黄電池に必要な最適の電解液組成に関する開発方法が具体的に示されていない。

【0007】本発明は、このような問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、高容量、優れた高率特性を示すリチウム-硫黄電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述した課題を達成するために本発明は、リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはディインターカレーションすることができる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群より選択される負極活物質を含む負極；元素硫黄、有機硫黄化合物のうちの少なくとも一つ以上の硫黄系列物質を含む正極活物質及び電気的に導電性物質を含む正極；電解質塩と混合有機溶媒とを含む電解液；を含むリチウム-硫黄電池であって、電解液の混合有機溶媒は、元素硫黄を溶解することができる弱い極性の溶媒群、リチウムポリサルファイドを溶解することができる強い極性の溶媒群及びリチウム表面に優れた保護膜を形成するリチウム保護溶媒群からなる群より選択される二つ以上の群の溶媒を含み、前記溶媒は一つの群より選択される一つ以上の溶媒を含むものであることを特徴とするリチウム-硫黄電池である。

【0009】ここで弱い極性の溶媒は、アリル化合物、サイクリックエーテル、非サイクリックエーテル及び非サイクリックカーボネートからなる群より選択され、硫黄元素を溶解することができる誘電定数が15より小さい溶媒であるのが好ましい。

【0010】また、強い極性の溶媒は、サイクリックカーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、サルフェート化合物及びサルファイド化合物からなる群より選択され、リチウムポリサルファイドを溶解することができる誘電定数が15より大きい溶媒であるのが好ましい。

【0011】さらにリチウム保護溶媒は、飽和エーテル化合物、不飽和エーテル化合物及びN、O及びSが含まれたヘテロサイクリック化合物からなる群より選択されるのが好ましい。リチウム表面に優れた保護膜、つまり、リチウム金属に安定した固体-電解質界面(solid-electrolyte interface; SEIフィルム)を形成し、優れたサイクル効率を示す溶媒と定義される。

【0012】また、弱い極性の溶媒は、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグライム及びテトラグライムからなる群より選択される一つ以上の溶媒であるのがよい。

【0013】また、強い極性の溶媒は、ヘキサメチルフォスホリクトリアミド、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト及びエチレングリコールサルファイトからなる群より選択される一つ以上の溶媒であるのがよい。

【0014】また、リチウム保護溶媒は、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、ジオキソラン、3, 5-ジメチルイソキサゾル、2, 5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1, 4-オキサン及び4-メチルジオキソランからなる群より選択される一つ以上の溶媒であるのがよい。

【0015】ここで正極は、遷移金属、IIIA族金属、IVA族金属、これらの硫黄化合物及びこれらの合金のうちの一つ以上の添加剤をさらに含むことができる。

【0016】また、遷移金属は、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au及びHgからなる群より選択される。

【0017】また、IIIA族金属は、Al, Ga, In及びTlからなる群より選択され、IVA族金属は、Si, Ge, Sn及びPbからなる群より選択される。

【0018】さらに電解質塩は、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフレート、リチウムパークロレート、 LiPF_6 、 LiBF_4 、テトラアルキルアンモニウム塩及びこれらの混合物からなる群より選択されることが望ましい。

【0019】リチウム-硫黄電池を放電させると、正極でサルファが還元されてポリサルファイド (S_n^{-1} , S_n^{-2} , ここで $n \geq 1$) やサルファイド (S^{-2}) が生成される。ポリサルファイドは一般に電解液に溶解された状態で存在するが、サルファイドは沈殿状態で存在する。正極活物質のうちの一つである元素硫黄の混合有機溶媒に対する溶解度は0.5 mM以上が好ましく、高い容量の電池の製造のためには放電中に生成されたポリサルファイド (S_n^{-1} , S_n^{-2} , ここで $n \geq 1$) の硫黄元素 (atomic sulfur) の濃度は少なくとも5 M以上が好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態を詳細に説明する。高容量リチウム-硫黄電池を提供するためには、まず、硫黄の利用率を高めなければならない。そのためには、適切な電解液に用いられる有機溶媒の選定が必須である。電池の高率特性はサルファ系活物質の電気化学反応速度と関連するが、これもやはり電解液に用いられる有機溶媒によって大きく左右される。

【0021】サルファの電気化学的酸化還元反応が、多様な種類の電極反応とそのカップル化学反応 (couple chemical reaction) で構成されているということを, Levillain et al. [J. Electroanal. Chem. 420, pp167~177, (1997), J. Electroanal. Chem. 432, pp129~138, 1997, J. Electroanal. Chem. 440, pp243~250, (1997)] が詳細に記述している。化学反応が電極反応と直接的に連関しているため、低い可逆性とカップル化学反応の低い速度常数は硫黄利用率を低下させ、高率特性を低下させる。

【0022】一般的に、ポリサルファイドにおいて、ポリサルファイド (S_n^{-1} , S_n^{-2} , ここで $n \geq 1$) の硫黄酸化数は0より大きく-2より小さい (この時、酸化数は電荷量/硫黄鎖の長さ (sulfur chain length) と定義する)。硫黄の酸化数が0に近いポリサルファイドは弱い極性の溶媒にも溶解すると予想されるが、硫黄の酸化数が-1以上のポリサルファイドを溶解させるためには、必ず強い極性の溶媒が要求される。従って広い酸化数範囲のポリサルファイドを溶解するためには、基本的に弱い極性の溶媒と強い極性の溶媒とを含む混合溶媒を電解液として使用することが要求される。

【0023】本発明の一実施の形態による電解液の混合有機溶媒は、弱い極性の溶媒群、強い極性の溶媒群、リチウム保護溶媒群の三つの群より少なくとも二つ以上の群から構成され、混合有機溶媒の製造時に各群より少なくとも一つ以上の溶媒が用いられる。この弱い極性の溶媒群は、アリル化合物、サイクリックエーテル、非サイクリックエーテル、または非サイクリックカーボネートの中から選択され、硫黄元素を溶解することができる誘電定数が15より小さい溶媒と定義される。また、強い極性の溶媒群は、サイクリックカーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、サルフェート化合物、またはサルファイト化合物の中から選択され、リチウムポリサルファイドを溶解することができる誘電定数が15より大きい溶媒と定義される。さらに、リチウム保護溶媒群は、飽和したエーテル化合物、不飽和のエーテル化合物及びN, O及びSが含まれたヘテロサイクリック化合物の中から選択さ

れ、リチウム表面に優れた保護膜を形成する、つまり、安定した固体電解質界面 (Solid electrolyte Interface: SEI) フィルムを形成し、優れたサイクル効率を示すリチウムと親和性の良い溶媒と定義される。

【0024】この弱い極性の溶媒群の具体的な例としては、キシレン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグライム、またはテトラグライムがある。

【0025】また、強い極性の溶媒群の具体的な例としては、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド (hexamethyl phosphoric triamide)、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト、またはエチレングリコールサルファイトがある。

【0026】また、リチウム保護溶媒群の具体的な例としては、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、1, 3-ジオキソラン、3, 5-ジメチルイソキサゾル、2, 5-ジメチルフラン、フラン、2-メチルフラン、1, 4-オキサラン、または4-メチルジオキサランがある。

【0027】本発明の一実施の形態による電解質塩は、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (lithium trifluoromethanesulfonimide)、リチウムトリフレート (lithium triflate)、リチウムパークロレート (lithium perchlorate)、LiPF₆、LiBF₄、テトラアルキルアンモニウム塩、つまり、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TBABF₄)、常温で液状である塩、つまり、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス- (パーフルオロエチルスルホニル) イミド (EMIBeti) またはこれらの混合物などを用いる。

【0028】本発明の一実施の形態によるリチウム-硫黄電池において、正極としては、元素硫黄または有機硫黄化合物 (organosulfur compound) の中から一つ以上を含む。また、正極は、遷移金属、IIIA族金属、IVA族金属、これらの硫黄化合物及びこれらの合金のうちの一つ以上の添加剤をさらに含むことができる。ここで遷移金属としては、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hgなどが含まれ、IIIA族金属としては、Al, Ga, In, Tlなどが含まれIVA族金属としては、Si, G

e, Sn, Pbなどが含まれる。

【0029】本発明の一実施の形態による正極は、硫黄系化合物、または選択的に添加剤と共に電子が正極極板内で円滑に移動するようにするための電気導伝性導電材をさらに含む。この導電材としては特に限定してはいないが、黒鉛、カーボンブラックのような炭素系伝導性物質またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような導伝性高分子を単独または混合して使用することができる。

10 【0030】また、正極活物質を集電体によく付着することができるバインダーをさらに含むことができ、そのバインダーとしては、ポリ(ビニルアセテート)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、アルキレイトドポリエチレンオキサイド (alkylated polyethylene oxide)、架橋結合されたポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリビニリデンフルオリドのコポリマー (商品名: Kynar)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、ブレンド、コポリマーなどを用いることができる。

【0031】本発明の一実施の形態による正極を製造するためには、まず、スラリーを製造するための溶媒にバインダーを溶解させた後、導電材を分散させる。スラリーを製造するための溶媒としては、硫黄化合物、バインダー及び導電材を均一に分散させることができて容易に蒸発するものを用いるのが好ましく、代表的にはアセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミドなどがある。次に、硫黄系活物質と添加剤とを前述の導電材が分散されたスラリーに再び均一に分散させて正極活物質スラリーを製造する。このように製造されたスラリーを集電体に塗布し乾燥して正極極板を形成した後、これを電池組立に用いる。ここで集電体としては特に制限してはいないが、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタニウムなどの導電性物質を用いるのが好ましく、カーボンコーティングされたアルミニウム集電体を用いればさらに好ましい。炭素がコーティングされたアルミニウム基板を用いるのが、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れており、接触抵抗が低く、アルミニウムのポリサルファイドによる腐食が防止できる長所がある。

【0032】本発明の一実施の形態によるリチウム-硫黄電池は、負極としてリチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはディインターカレーションすることができる物質、リチウム金属と可逆的に化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合

金を含む負極活物質で製造されたものを用いる。リチウム合金としては、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／錫合金を使用することができる。また、リチウム－硫黄電池を充放電する過程で、正極活物質として用いられる硫黄が非活性物質に変化してリチウム負極表面に付着することができる。

【0033】このリチウムイオンを可逆的にインターカレーションすることができる物質としては、炭素物質であってリチウムイオン二次電池で一般的に用いられる炭素負極活物質はいずれでも使用することができ、その代表的な例として、結晶質炭素、非晶質炭素、またはこれらを共に用いることができる。また、リチウム金属と可逆的に化合物を形成することができる物質の代表的な例としては、チタニウムナイトレートがあるが、これに限られるわけではない。

【0034】リチウム－硫黄電池において、前述の極板の気孔度は電解液の含浸量と関係があるので非常に重要である。気孔度があまり低すぎると局部的に放電が起こってリチウムポリサルファイドの濃度が非常に高くなり、沈殿が極めて容易に形成されるので硫黄の利用率が低下する可能性が非常に高くなる。一方、気孔度があまり高すぎると合剤密度が低くなるので高い容量の電池を製造するのが難しい。好ましい正極極板の気孔度は、正極極板体積全体の5%以上、さらに好ましくは10%以上、最も好ましくは15～65%である。

【0035】本発明の一実施の形態によるリチウム－硫黄電池を放電させると、正極でサルファが還元されてポリサルファイド(S_n^{-1} , S_n^{-2} , ここで $n \geq 1$)やサルファイドが生成される。ポリサルファイドは一般に電解液に溶解された状態で存在するが、サルファイドは沈殿状態で存在する。正極活物質のうちの一つである元素硫黄の混合有機溶媒に対する溶解度は0.5 mM以上が好ましく、高い容量の電池の製造のためには放電中に生成されたポリサルファイド(S_n^{-1} , S_n^{-2} , ここで $n \geq 1$)の硫黄元素(atomic sulfur)濃度は少なくとも5 M以上が好ましい。

【0036】以下、本発明の好ましい実施例についてさらに詳細に説明する。しかし下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0037】(実施例1) 元素硫黄60重量%と、導電材としてカーボンブラック20重量%と、バインダーとしてポリビニルピロリドン20重量%とをジメチルホルムアミド溶媒で混合してリチウム－硫黄電池用正極混合スラリーを製造した。このスラリーを炭素コーティングされたAl電流集電体にコーティングし、60℃の真空オーブンで12時間以上乾燥して正極板を製造した。正極板と真空乾燥されたセパレータとをグローブボックスに移して、正極板上に1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解したジメトキシエタン(dimethoxyethan

e)／スルホラン(sulfolane)／1,3-ジオキソラン(1,3-dioxolane)(3:1:1体積比)混合電解液を適量落とした。セパレータをこの正極板上に置いて電解液をさらに少量加えた。その上に負極としてリチウム電極を置いて通常の方法でリチウム－硫黄電池を製造した。

【0038】(実施例2) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／スルホラン／1,3-ジオキソラン(2:2:1体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0039】(実施例3) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／スルホラン／ジメチルスルホキシド／1,3-ジオキソラン(20:16:4:10体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0040】(実施例4) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／2-メチルテトラヒドロフラン／スルホラン／1,3-ジオキソラン(16:4:20:10体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0041】(実施例5) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／3,5-ジメチルイソキサゾル／スルホラン／1,3-ジオキソラン(4:1:4:1体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0042】(実施例6) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解された3,5-ジメチルイソキサゾル／スルホラン／1,4-ジオキソラン(1:2:2体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0043】(実施例7) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／ジグライム／スルホラン／1,3-ジオキソラン(2:2:1:5体積比)混合電解液を用いて、正極混合スラリーに硫黄質量対比3重量%のニッケル粉末をさらに添加したことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0044】(比較例1) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0045】(比較例2) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／キシレン(4:1体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0046】(比較例3) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／1,3-ジオキソラン(4:1体積比)混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0047】(比較例4) 電解液として1Mの $LiSO_3CF_3$ が溶解されたジメトキシエタン／ジグライム／スルホラン／1,3-ジオキソラン(2:2:1:5体

積比) 混合電解液を用いたことを除いては実施例1と同一に実施した。

【0048】 前述したように実施例1から7及び比較例1から4の方法で製造されたリチウム-硫黄電池のサルファ利用率を常温で評価した。放電時の電流密度を0.185mA/cm²とし、充電時の電流密度を0.37mA/cm²とした。放電カットオフ電圧は1.5Vであり、充電時の充電量は理論容量対比55%であった。

また、実施例1及び比較例3は、放電時の電流密度が *

* 0.925mA/cm²及び1.85mA/cm²である時のサルファ利用率も各々測定した。測定結果は下記の表1に示した。表1に示したサルファ利用率は、サルファの理論容量である1675mAh/gを100%利用率に定義とした時、各電池の容量を換算して計算した値である。

【0049】

【表1】

	電解液混合溶媒	放電電流密度 [mA/cm ²]	サルファ利 用率[%]
実施例1	ジメトキシエタン/スルホラン/1,3-ジオキソラン(3:1:1)	0.185	66
実施例1	ジメトキシエタン/スルホラン/1,3-ジオキソラン(3:1:1)	0.925	58
実施例1	ジメトキシエタン/スルホラン/1,3-ジオキソラン(3:1:1)	1.85	49
実施例2	ジメトキシエタン/スルホラン/1,3-ジオキソラン(22:1)	0.185	66
実施例3	ジメトキシエタン/スルホラン/ジメチル スルホキシド/1,3-ジオキソラン(20:16:4:10)	0.185	68
実施例4	ジメトキシエタン/2-メチルテトラヒドロフラン/スルホラン /1,3-ジオキソラン(16:4:20:10)	0.185	65
実施例5	ジメトキシエタン/3,5-ジメチル イソキサゾル/スルホラン/1,3-ジオキソラン(4:1:4:1)	0.185	59
実施例6	3,5-ジメチルイソキサゾル/スルホラン/1,3-ジオキソラン (1:2:2)	0.185	59
実施例7	ジメトキシエタン/ジグライム/スルホラン/1,3-ジオキソラン (2:2:1:5)	0.185	61
比較例1	ジメトキシエタン	0.185	34
比較例2	ジメトキシエタン/キシレン(4:1)	0.185	12
比較例3	ジメトキシエタン/1,3-ジオキソラン(4:1)	0.185	56
比較例3	ジメトキシエタン/1,3-ジオキソラン(4:1)	0.925	43
比較例3	ジメトキシエタン/1,3-ジオキソラン(4:1)	1.85	33
比較例4	ジメトキシエタン/ジグライム/スルホラン/1,3-ジオキソラン (2:2:1:5)	0.185	63

【0050】 表1から、電解液の有機溶媒組成によってサルファ利用率が大きく変わることがわかる。比較例1及び2のように、弱い極性溶媒一つ、または弱い極性の溶媒二つだけを用いる場合にはサルファ利用率がよくなることがわかる。それに反し、弱い極性の溶媒、強い極性の溶媒及びリチウム保護溶媒の中から2種類以上を用いた実施例1から6はサルファ利用率が優れており、特に放電電流密度が1.85mA/cm²に増加した場合にも、同じく0.185mA/cm²の放電電流密度である時の比較例1または2のサルファ利用率より優れているので、実施例1のリチウム-硫黄電池は高率特性が非常に優れていることがわかる。

【0051】 また、実施例1と比較例3とを比較すると、弱い極性の溶媒/強い極性の溶媒/リチウム保護溶媒で構成された混合有機溶媒(実施例1)が、弱い極性の溶媒/リチウム保護溶媒(比較例3)で構成された混

合有機溶媒よりサルファ利用率が高くて高率特性が優れていることがわかった。また、実施例7と比較例4とを比較すると、ニッケル粉末が添加されると容量が増加することがわかる。

【0052】 実施例1と比較例1及び3の放電電流密度を0.185mA/cm²とした時の放電曲線を図1に示した。その結果、弱い極性の溶媒/強い極性の溶媒/リチウム保護溶媒を全て用いた実施例1の電池の放電電圧が最も高く現れ、弱い極性の溶媒一つだけを用いた比較例1の電池の放電電圧が最も低く現れた。

【0053】 以上、添付図面を参照しながら本発明にかかるリチウム-硫黄電池の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかでありそれについても当然に本発明の技術的範囲

に属するものと了解される。

【0054】

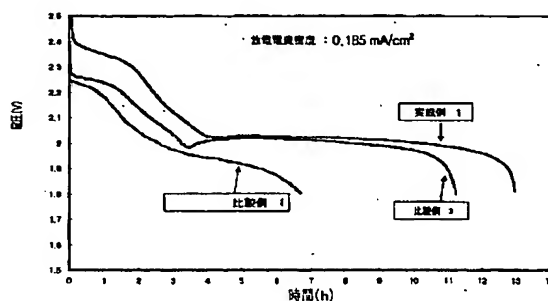
【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によれば、高容量、優れた高率特性を示すリチウム-硫黄電池を提供することができる。弱い極性の溶媒、強い極性の溶媒及びリチウム保護溶媒群より二つ以上の群の溶媒*

*を用い、電解液組成を最適化することによって、高い容量と優れた高率特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1と比較例1及び3の放電曲線である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 崔 水石

大韓民国忠青南道天安市白石洞(番地なし)現代アパート105棟1002号

(72)発明者 李 濟玩

大韓民国忠青南道天安市寧城洞47-24番地

(72)発明者 黄 ▲徳▼哲

大韓民国忠青南道天安市聖城洞508番地

(72)発明者 金 周石

大韓民国忠青南道天安市聖城洞508番地

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK05 AK15 AL06 AL12

AM02 AM03 AM04 AM05 AM07

HJ20

5H050 AA08 BA15 CA11 CA26 CB07

CB12 DA02 DA09 EA02 HA19